Ueber die

Constitution arsenigsaurer Salze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

von

Georg Düssel

aus Köln.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1892.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines theuren Vaters.

Durch die Untersuchungen von V. Meyer[1]) wissen wir, dass dem Moleküle der arsenigen Säure die Formel As_4O_6 zukommt. Zu derselben Formel führt überdies eine Arbeit Mitscherlich's, die 45 Jahre früher ausgeführt wurde[2]). Da aber die Bestimmung Mitscherlich's nur bei 571° ausgeführt worden war, so nahm man wohl allgemein an, diese Temperatur sei nicht genügend hoch genug gewesen, um die arsenige Säure vollständig in Gasmoleküle aufzulösen, und schrieb ihr nach wie vor die Formel As_2O_3 zu[3]).

Erst als V. Meyer auch bei einer um 1000° höheren Temperatur, bei 1560°, die nämliche Dichte gefunden hat, giebt man der arsenigen Säure, resp. ihrem Anhydrit, allgemein die Formel As_4O_6.

In welcher Weise in diesem Moleküle die Arsen- und Sauerstoffatome unter einander verbunden sind, darüber ist mit Sicherheit nichts bekannt.

V. Meyer stellt darüber folgende Betrachtungen an[4]):

„Da man nicht annehmen wird, dass ein bei über 1500° unzersetzt bestehender Körper unter sich

---

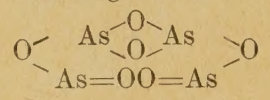
1) Berl. Ber. 1879, 1117.

2) Ann. Chem. Pharm. 12, 165.

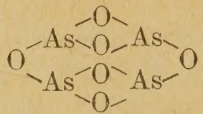
3) Vgl. z. B. Kolbe, Lehrbuch der anorgan. Chemie 1877, 275.

4) loc. cit.

verbundene Sauerstoffatome oder gar fünfwerthiges Arsen enthält, so bleibt nur zwischen wenigen Formeln, wie etwa den folgenden:



oder



die Wahl, unter denen wohl die letztere den grösseren Grad der Wahrscheinlichkeit für sich hat."

Noch geringer sind unsere Kenntnisse von der Constitution der arsenigsauren Salze. Selbst über deren Molekulargrösse wissen wir nichts, wenn auch aus der Thatsache, dass aus arsenigsaurem Silber und Jodmethyl der arsenigsaure Methylester von der Formel $As(OCH_3)_3$ entsteht [1]) geschlossen werden kann, dass dem Silbersalze und demzufolge auch den Alkalisalzen, aus denen es entsteht, Formeln zuzuschreiben sind, die sich durch das Schema $As(OR)_3$ ausdrücken lassen. (R soll hierin ein einwerthiges Metall bezeichnen.) Zu einem anderen Resultate ist Walden [2]) gelegentlich der Bestimmung der Molekulargrösse einiger Arsenite gekommen. Er benutzte dazu die electrische Leitfähigkeit. Nach ihm existiren die Salze von der Zusammensetzung $As(OR)_3$, wie etwa das Silbersalz $As(OAg)_3$ gar nicht als Salze der dreibasischen arsenigen Säure, sondern sie sind als basische Salze des Dihydrats

$$\begin{array}{l} AsO{-}OH \\ | \\ AsO{-}OH \end{array}$$

aufzufassen.

1) Bull. soc. chim. 14, 99 ff.

2) Zeitschr. f. physikal. Chem. 2 (1888), 49.

Walden formulirt das Ergebniss seiner Untersuchungen in folgendem Satze:

„Eine dreibasische ortho-arsenige Säure scheint nicht zu existiren, und die Salze nach dem Schema $As(OR)_3$ sind basische Salze.“

Mit der Auffassung Walden's sowohl, als auch mit der älteren über die Constitution der arsenigsauren Salze, nach welcher diese sich von einer Verbindung $As(OH)_3$ ableiten, stehen Arbeiten von G. Meyer[1]) und von Klinger und Kreutz[2]) im Widerspruch.

Meyer hat zuerst beobachtet, dass bei Einwirkung von Jodmethyl auf arsenigsaures Natron methylarsonsaures Natron entsteht. Er erklärt dies dadurch, dass er annimmt, Jodmethyl habe sich zuerst an das arsenigsaure Natron angelagert, und aus dem so entstandenen Additionsprodukte sei Jodnatrium abgespalten worden. Den naheliegenden Schluss, das Arsenit sei unsymmetrisch konstituirt, zog Meyer nicht. Dies thaten Kreutz und Klinger, welche die Beobachtungen Meyer's wiederholten, richtig stellten und erweiterten. Sie liessen also Jodmethyl, auch Jodäthyl auf verschiedene Alkalisalze der arsenigen Säure einwirken und fanden, dass in allen Fällen die organischen Arsonsäuren sich bildeten; aus dem Silbersalz dagegen konnten sie in Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von Crafts[3]) nur die Ester der normalen arsenigen Säure gewinnen. Klinger und Kreutz kommen hiernach zu der Ueberzeugung, dass „die Alkalisalze der ortho-arsenigen Säure eine asymmetrische Constitution

---

1) Berl. Berichte XVI, 1439.
2) Ann. Chem. 249, 147.
3) Bull. soc. chim. 14, 99 ff.

besitzen, das Silbersalz dagegen sich von dem Hydrat $As(OH)_3$ ableitet.“ [1])

Nach diesen Beobachtungen scheinen bei der arsenigen Säure sich dieselben Verhältnisse wiederzufinden, die bei einigen anderen anorganischen Säuren schon seit langem bekannt sind, dass sie in ihren Salzen in zwei verschiedenen Modifikationen auftritt.

Bei der schwefligen Säure ist dies ja schon seit langer Zeit bekannt. Aus dem Thionylchlorid $SOCl_2$ wird die Säure und ihre Salze erhalten, und umgekehrt jenes aus diesen, während sich auch andererseits aus dem Thionylchlorid Ester der schwefligen Säure darstellen lassen, von denen es zweifellos ist, dass ihnen die Formel $SO<^{OR}_{OR}$ zugeschrieben werden muss (R = organ. Radikal); und während aus diesen Estern sich wiederum die schweflige Säure und die Sulfite gewinnen lassen, erhält man nach Strecker [2]) bei Einwirkung organischer Halogenverbindungen auf die Sulfite nicht die Ester der schwefligen Säure, sondern Ester von Sulfonsäuren.

Während nach den zuerst erwähnten Thatsachen den Sulfiten resp. der schwefligen Säure die Formeln $SO(OM)_2$ resp. $SO(OH)_2$ zu ertheilen sind, sprechen die zuletzt aufgeführten für die asymmetrischen Formeln $M.SO_2.OM$ oder $H.SO_2.OH$.

Aehnliche Vorgänge finden wir bei der Cyanwasserstoffsäure. Bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die Alkalisalze der Cyanwasserstoffsäure erhalten wir die Nitrile, bei welchen offenbar das organische

---

1) Kreutz, Ueber die Constitution der arsenigen Säure. Inaug. Diss. Bonn, 1889, 44.

2) Ann. Chem. Pharm. (1868) 148, 90.

Radikal an den Kohlenstoff des Cyans gebunden ist[1]); lassen wir dagegen Jodalkyl auf Cyansilber einwirken, so entstehen die Isonitrile[2]), in welchen das Radikal am Stickstoff des Cyans steht.

Wir müssen hier ebenfalls verschiedene Formeln für die Cyanwasserstoffsäure annehmen; in den Cyanalkalien und den Nitrilen die Formel: H.CN, in dem Cyansilber und den Isonitrilen die Formel H.NC.

Bei den salpetrigsauren Salzen endlich ist das anorganische Salz nicht mehr ausschlaggebend, vielmehr hängt es vom Alkyljodid ab, ob ein Nitrokörper sich bildet oder ein Salpetrigsäureester[3]). Bei der Behandlung von Jodmethyl mit Silbernitrit bildet sich z. B. ausschliesslich Nitromethan $CH_3.NO_2$; aus Jodäthyl hingegen Nitroäthan $C_2H_5.NO_2$ zu gleichen Theilen mit dem Isomeren, dem salpetrigsauren Aethylester $C_2H_5.O.NO$; aus den höheren Alkyljodiden entstehen, neben zurücktretenden Mengen Nitroalkyl, überwiegend Salpetrigsäureester. Hieraus ergiebt sich also für die salpetrige Säure die Formel:

HO.NO und $H.NO_2$.

Durch die nachstehende Arbeit soll ein weiterer Beitrag für das Verhalten von arsenigsauren Salzen gegen Halogenalkyle geliefert werden.

Es war vor allen Dingen festzustellen, ob sich die arsenige Säure nicht etwa der salpetrigen Säure ähnlich verhielt, bei welcher ja, wie oben gezeigt wurde, der Verlauf der Reaktion wesentlich vom Alkylreste abhängt.

---

1) Kolbe u. Müller; Ann. Chem. Pharm. 131, 348. Williamson, J. pr. Chem. (1) 61, 60.

2) Gautier, Compt. rend. 65, 468, 862. Ann. Chem. Phys. (4) 17, 180. Ann. Chem. Pharm. (1868) 146, 119; 151, 29.

3) V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. (1884) 171, 32.

Es war ferner von Interesse zu erfahren, in welcher Weise sich organische Dihalogenverbindungen gegen Arsenite verhalten würden; wenn die Reaktion bei ihnen so verläuft, wie bei den Monohalogenverbindungen, so war die Bildung von Diarsonsäuren zu erwarten.

Ich habe zu dem Zwecke zuerst Benzyljodid auf arsenigsaures Natron einwirken lassen und dadurch in der That die bis jetzt noch unbekannte Monobenzylarsonsäure $C_6H_5CH_2AsO_3H_2$ darzustellen vermocht, deren Eigenschaften, Salze, Zersetzungen etc. in folgendem näher beschrieben werden sollen.

Ich habe dann ferner mit einem ungesättigten Jodid, dem Allyljodid, gearbeitet, und konnte auf diese Weise die Allylarsonsäure $C_3H_5AsO_3H_2$, die ebenso wie die Benzylarsonsäure sehr schön krystallisirt, darstellen. Zum Vergleich wurden dann ausserdem mit dem entsprechenden gesättigten Jodid, dem Normal-Propyljodid Versuche angestellt, und habe ich, wenn auch nicht die Propylarsonsäure selbst, doch einige ihrer Salze untersucht.

Von mehrfach halogenisirten Verbindungen habe ich das Aethylenbromid und das Methylenjodid in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Mit Aethylenbromid hatte schon früher Kreutz wiewohl resultatlos gearbeitet. Auch ich habe gefunden, dass die Umsetzung zwischen dem Bromid und arsenigsaurem Natrium nicht in gewünschter Weise verläuft. Bei dem Methylenjodid hingegen konnte mit ziemlicher Sicherheit konstatirt werden, dass nur die Hälfte des Jods in Reaction tritt und auf diese Weise eine Jodmethylenarsonsäure $CH_2JAsO_3H_2$ entsteht.

Ich gehe zur näheren Beschreibung meiner Versuche über. Vorerst jedoch will ich die Darstellung

von Benzyljodid, die von Meyer[1]) und Kumpf[2]) nicht in ihren Einzelheiten angegeben ist, hier genauer ausführen, und die Methode angeben, welche ich als die beste gefunden habe, um zu einem möglichst schönen, reinen Präparate zu gelangen.

Darstellung von Benzyljodid.

($C_6H_5CH_2J$.)

Ich verfuhr in der Weise, dass ich Benzylchlorid mit Jodkalium und Alcohol ca. $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler erhitzte. Die Verhältnisse waren berechnet nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2Cl + KJ = C_6H_5CH_2J + KCl.$$

Für je 100 g Benzylchlorid verbrauchte ich also 131,5 g Jodkali. Das Jodkali brachte ich zuerst mit ca. 400 g 90% Alkohol in Lösung, worauf ich das Benzylchlorid zusetzte. Um jedoch die Sicherheit zu haben, dass das Chlorid möglichst vollständig zersetzt werde, wandte ich statt 131,5 g, 150 oder 180 g Jodkali an.

Die Reaction tritt sehr rasch ein, und fast gleichzeitig mit dem Zusatze des Benzylchlorids scheidet sich feines Chlorkalium aus, welches sich zu Boden setzt und ein leichtes Stossen des Gemisches zur Folge hat; nebenbei färbt sich dasselbe gelb oder braun von ausgeschiedenem Jod herrührend. Nach einer halben Stunde ist die Zersetzung vollständig. Man lässt hierauf erkalten und setzt Wasser zu und zwar so viel, dass alles ausgeschiedene Chlorkalium in Lösung geht; es setzt sich dabei gleichzeitig ein

1) V. Meyer, Berl. Ber. 10, 311.
2) Kumpf, Ann. 224, 126.

schweres, mehr oder weniger braun gefärbtes Oel am Boden des Kolbens ab. Dieses Oel enthält nun vorzugsweise Benzyljodid, nebenbei aber noch unzersetztes Chlorid und etwas ausgeschiedenes Jod; wahrscheinlich bleibt auch etwas Alkohol in dem Oele zurück. Vermittelst eines Scheidetrichters trennt man es von der wässerigen Flüssigkeit.

Um das Jodid nun von den übrigen Beimengungen zu trennen und krystallisirt zu erhalten, versuchte ich es vorerst durch Hineinbringen in eine Kältemischung zur Erstarrung zu bringen. Da dieses jedoch nur unvollkommen gelang, operirte ich in folgender Weise: Ich brachte das gefärbte Oel in einen Fractionskolben und destillirte bei ziemlich niedriger Temperatur, etwa bei 50—70° im Vacuum so lange, bis das Destillat nur noch schwach gefärbt erschien. Auf diese Weise hatte ich alles unzersetzte Benzylchlorid nebst Alkohol und ausgeschiedenem Jod im Destillat, während der schwach röthlich gefärbte Rückstand, in eine Kältemischung gebracht, sofort erstarrte und schöne, lange Nadeln von Benzyljodid bildete. Um dasselbe möglichst rein zu erhalten, destillirte ich es im Vacuum, wobei es unzersetzt und nur noch sehr wenig gefärbt überging bei 100—105°, 19 mm Druck und 130° Paraff.-Bad-Temperatur.

Das Destillat liess ich wiederum in einer Kältemischung erstarren und krystallisirte aus Alkohol um, wobei ich farblose, lange Nadeln von Benzyljodid erhielt, die bei 24° schmolzen.

I. Einwirkung von Benzyljodid auf arsenigsaure Natron.

1. Benzylarsonsäure.

($C_6H_5CH_2AsO_3H_2$.)

Zur Darstellung der Benzylarsonsäure löste ic anfangs arsenige Säure und Natronhydrat in der Verhältniss $1As_2O_3 + 6NaOH$ in Wasser auf, un fügte dann Alkohol, Wasser und Benzyljodid (2 Mol in der Weise hinzu, dass eine klare Lösung entstan Um die molekularen Verhältnisse möglichst gena einhalten zu können, zog ich aber später vor, di entsprechende Menge Natrium in Alkohol aufzulöse und dann erst arsenige Säure, Wasser und Benzy jodid hinzuzufügen.

Ich löste also 6,3 g metallisches Natrium (6 Molek in 90 cc. Alkohol, fügte hierzu 9,1 g arsenige Säu (1 Mol.) und brachte das Ganze mit 100 cc. Wass in Lösung, worauf ich 20,0 g krystallisirtes Benzy jodid (2 Mol.) zusetzte. Das Gemisch wurde geschü telt bis zur erfolgten Lösung resp. Absorbirung d Jodids und hierauf einige Tage bei Seite gestellt, u die Bildung der fraglichen Verbindung herbeizuführe Nach dieser Zeit hatte sich in der öligen Flüssigkei welche von vornherein klar gewesen, ein klein Niederschlag gebildet in Form von kleinen Nadel der seinem Verhalten gegen Silbernitrat und Schwefe wasserstoff zufolge aus arsensaurem Natron bestan

Da nun die Vermuthung nahe lag, dass die ever Benzylarsonsäure sich in ihren Salzen der Methy arsonsäure analog verhalten würde, so versuchte ic zuvor, deren Calciumsalz darzustellen, um aus diese die Säure zu gewinnen. Ich filtrirte von den ausg

schiedenen Nadeln und sonstigen Verunreinigungen ab, verdünnte stark mit Wasser, wobei sich die Flüssigkeit trübte, von noch etwas unzersetztem Jodid herrührend, und versetzte hierauf mit einer Lösung von Chlorcalcium. Es entstand nun ein ganz geringer Niederschlag, welcher jedoch, wie sich später herausstellte, nicht aus arsenigsaurem Calcium, sondern schon aus dem gesuchten Calciumsalz der Benzylarsonsäure bestand, ein Beweis dafür, dass die arsenige Säure vollständig zur Bildung dieser neuen Verbindung verbraucht worden war. Von dem oben erwähnten Niederschlage filtrirte ich ab, und erhitzte die Flüssigkeit zum Sieden. Es trat schon bald Trübung ein, und setzte sich mit steigender Temperatur ein feiner, weisser, krystallinischer Niederschlag, theils in Gestalt von Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit, theils am Boden des Gefässes ab.

Dieser Niederschlag, welcher wahrscheinlich nun aus benzylarsonsaurem Calcium bestand, wurde abfiltrirt und wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen.

Bei späterem erneuertem Herstellen dieses Salzes machte ich die Wahrnehmung, dass dieses Calciumsalz in concentrirter Lösung schon grösstentheils in der Kälte sofort nach Zusatz von Chlorcalcium ausfiel, wesshalb ich es auch in der Folge in der Weise darstellte, dass ich die ursprüngliche Flüssigkeit nur mässig verdünnte, mit Chlorcalcium in concentrirter Lösung versetzte und das Ganze erhitzte. Ich konnte die Operation in dieser Weise vornehmen, da ein Niederschlag von Calciumarsenit nicht zu befürchten war, wenn ich unter obigen Verhältnissen arbeitete.

Das so bereitete Salz schien jedoch noch ziemlich unrein zu sein, da es noch den Geruch von Benzyljodid von sich gab.

In Folgendem nun machte ich den Versuch zur Darstellung der Säure aus diesem Calciumsalze.

Von dem gut ausgewaschenen Niederschlage nahm ich mir eine kleine Probe auf ein Uhrglas, rieb ihn mit etwas Wasser an und fügte mit einem Glasstabe einige Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu. Hierbei trat folgende Erscheinung zu Tage. Der Niederschlag löste sich sofort auf und fast momentan erstarrte die ganze Flüssigkeit unter Bildung von kleinen, sehr feinen Nadeln, welche getrocknet einen seidenartigen Glanz besassen und allem Anscheine nach aus der gesuchten Säure bestanden. Auf diese Wahrnehmung hin behandelte ich den ganzen Niederschlag noch in feuchtem Zustande auf die obige Weise, wobei die Flüssigkeit wieder wie vorhin zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Diesen filtrirte ich ab und wusch ihn sorgsam aus mit kaltem Wasser, worin er sich sehr wenig löslich zeigte, was ich nachwies, indem ich das Filtrat mit Aether durchschüttelte und verdunsten liess; in Aether hatte sich fast nichts gelöst; wohingegen er sich in heissem Wasser auflöste, um beim Erkalten wieder auszukrystallisiren. Der so erhaltene krystallinische Niederschlag war jedoch noch eine Spur gelblich gefärbt, und zeigte, wenn auch nur schwach, noch den Geruch nach Benzyljodid, ein Zeichen, dass ihm immer noch, freilich minimale Spuren davon anhafteten. Zur weiteren Reinigung dieses erhaltenen Rohproduktes löste ich nun die Säure in heissem Wasser, worin sie sich ziemlich leicht und vollkommen auflöste, filtrirte und liess erkalten. Hierbei schieden sich sehr rasch schöne, seidenglänzende Nadeln aus, deren Mutterlauge ich eindampfte und nochmals zur Krystallisation brachte, wobei sich die Nadeln büschelförmig aneinander lagerten.

Nach dem Auswaschen trocknete ich dieselben über Schwefelsäure.

Diese Benzylarsonsäure löst sich, wie oben gesagt, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, ebenfalls in heissem Alkohol und in Aether, aus welchen sie beim Erkalten resp. Verdunsten in kleineren Nadeln auskrystallisirt.

Schmelzpunkt 167°.

Die Verbrennungen der bei 100° getrockneten Krystalle bewiesen, dass dieselben aus reiner Benzylarsonsäure bestanden:

1) 0,2980 g Substanz lieferten:

$0{,}4205\,CO_2 = 0{,}1146\,C = 38{,}45\%\,C.$

$0{,}1155\,H_2O = 0{,}0128\,H = 4{,}29\%\,H.$

2) 0,2965 g Substanz lieferten:

$0{,}4245\,CO_2 = 0{,}1157\,C = 39{,}01\%\,C.$

$0{,}1115\,H_2O = 0{,}0124\,H = 4{,}18\%\,H.$

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_7H_7AsO_3H_2$	I.	II.
$C = 38{,}88\%$.	$38{,}45\%$;	$39{,}01\%$.
$H = 4{,}21\%$.	$4{,}29\%$;	$4{,}18\%$.

Eine Arsenbestimmung der Säure, welche ich ausführte, indem ich dieselbe mit rauchender Salpetersäure wiederholt eindampfte, die Säure vollständig verjagte, mit Wasser verdünnte und Schwefelwasserstoff einleitete, ergab folgendes Resultat: 0,4030 Substanz lieferten:

$0{,}2870\,As_2S_5 = 0{,}1388\,As = 34{,}44\%\,As.$

Berechnet für die Formel $= 34{,}72\%\,As.$

2) Benzylarsonsaures Calcium.

$(C_6H_5CH_2AsO_3Ca.)$

Benzylarsonsäure löste ich in verdünntem Ammoniak, versetzte diese Lösung mit Chlorcalcium im

Ueberschuss, filtrirte und erhitzte. Das Calciumsalz wurde hierbei, wie oben, in Form eines weissen Schaums, der sich allmählich zu Boden senkt, ausgeschieden. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte und darauf über Schwefelsäure getrocknet.

Das benzylarsonsaure Calcium bildet weisse Blättchen, welche unlöslich in Wasser und Alkohol sind.

Die Analysen führte ich aus, indem ich das Salz in wenig Salzsäure löste, die Lösung stark verdünnte, oxalsaures Ammon zusetzte und mit Ammoniak in der Hitze fällte. Sie ergaben folgende Resultate:

1) 0,3325 Substanz gaben:
0,0740 $CaO = 0{,}0528\,Ca = 15{,}89\%\,Ca$.

2) 0,3925 Substanz gaben:
$0{,}0865\,CaO = 0{,}0617\,Ca = 15{,}74\%\,Ca$.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_7H_7AsO_3Ca$	I.	II.
$Ca = 15{,}75\%$	$15{,}89\%$;	$15{,}74\%$.

Diese Analysen lieferten den Beweis, dass die Verbindung aus reinem benzylarsonsaurem Calcium bestand.

3) Benzylarsonsaures Baryum.

$(C_6H_5CH_2AsO_3Ba.)$

Ich löste die Säure wiederum in verdünntem Ammoniak und versetzte mit Baryumchlorid im Ueberschuss. Schon bei geringem Erwärmen fiel das Baryumsalz sofort aus.

Es ist hierbei zu beachten, dass man mit möglichst concentrirten Lösungen arbeitet, da das Baryumsalz ziemlich leicht in Wasser löslich ist, wesshalb man auch beim Auswaschen nur die nöthigste Quan-

tität Wasser verwenden darf, um nicht zu grosse Verluste zu haben. Das fertig ausgewaschene Salz wurde ebenfalls über Schwefelsäure getrocknet. Es bildet wie das Calciumsalz kleine, weisse Blättchen. Die Analyse ergab, dass es aus reinem benzylarsonsaurem Baryum bestand, nämlich: 0,5125 Substanz gaben:

0,3385 $BaSO_4$ = 0,1990 Ba = 38,83% Ba.

Berechnet für die Formel

$C_7H_7AsO_3Ba$	Gefunden:
Ba = 39,03%.	38,83%.

4) Benzylarsonsaures Silber.
($C_6H_5CH_2AsO_3Ag_2$.)

Die ammoniakalische Lösung der Säure neutralisirte ich mit Salpetersäure und versetzte mit Silbernitrat, wobei sich das Silbersalz in der Kälte schon in Form von weissen Schuppen ausschied, welche gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Silbersalz bildet in frisch gefälltem Zustande weisse Schuppen, welche sich am Lichte jedoch bald gelblich färben, weshalb es vor Licht geschützt aufbewahrt werden muss. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Ich führte die Analyse aus, indem ich das Salz zuerst an der Luft, dann im Wasserstoffstrome glühte, wobei metallisches Silber zurückblieb.

Die Analysen ergaben:

1) 0,2950 Substanz gaben:
0,1465 Ag = 49,66% Ag.

2) 0,2350 Substanz gaben:
0,1170 Ag = 49,78% Ag.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_7H_7AsO_3Ag_2$	I.	II.
Ag = 50%	49,66%;	49,78%.

5) Andere Salze der Benzylarsonsäure.

Die Salze, welche die Säure mit den alkalischen Erden bildet, sind die ausgebildetsten in Bezug auf ihre Krystallform; denn analog dem Calcium- und Baryumsalz stellte ich auch das Strontiumsalz dar, welches ebenfalls in schönen Blättchen krystallisirte. Von den anderen Salzen wurde nur noch das Silber-, Quecksilber-, Zink- und Magnesiumsalz krystallisirt erhalten; bei den übrigen bildeten sich zwar ebenfalls Niederschläge, doch war deren krystallinische Struktur nicht nachzuweisen; so beim Blei-Aluminium-Eisen-Mangansalz, welche alle farblose oder weisse, amorphe Niederschläge bildeten, während das Kupfersalz blau, das Kobaltsalz violett und das Nickelsalz gelb gefärbt erschienen. Dargestellt habe ich die letzteren alle durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak, Verdünnen mit Wasser und Hinzufügen eines löslichen Metallsalzes, wobei sich die einzelnen noch in der Art der Ausfällung unterschieden, da die einen schon kalt, die anderen erst beim Erhitzen sich abschieden. Zu den letzteren gehören, ausser den Salzen der alkalischen Erden, noch das Quecksilber, Zink, Mangan und Nickelsalz, während das Silber, Blei, Aluminium, Kupfer und Kobaltsalz zu den ersteren gehören.

6) Zersetzungsprodukte der Benzylarsonsäure.

Einige Gramm der Säure erhitzte ich im Graphitbad bis zu ihrem Schmelzpunkte und darüber. Hierbei gingen Wasserdämpfe weg, welche sich im Halse des Kölbchens verdichteten und entfernt

wurden, zugleich schied sich eine compakte, weisse Masse ab, über welcher sich eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit befand.

Ich liess erkalten und goss die ölige Flüssigkeit von der weissen Masse ab, um jedes für sich allein zu untersuchen. Da dieser Masse noch Theilchen der Flüssigkeit anhafteten, so brachte ich dieselbe auf ein Filter und wusch mit Aether eine Zeit lang aus, wobei anscheinend nichts in Lösung ging.

Ich vermuthete, dass diese Masse aus nichts anderem als arseniger Säure bestand. Ich brachte sie desshalb zuerst zum Theil in ein Kölbchen und erhitzte, wobei sie vollständig ohne Rückstand und ohne sich zu verändern, sublimirte. Darauf behandelte ich sie mit Natronlauge, worin sie sich vollkommen löste, verdünnte mit Wasser, und behandelte dann, in üblicher Weise, die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff, die andere mit Silbernitrat. Auch traten hierbei die charakteristischen Reaktionen für arsenige Säure zu Tage; nämlich mit Schwefelwasserstoff fiel sofort gelbes Arsentrisulfid aus und mit Silbernitrat ein hellgelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber, welcher sich in Salpetersäure und Ammoniak leicht löste; diese weisse Masse bestand demnach unstreitig aus reiner arseniger Säure, welche sich beim höheren Erhitzen der Benzylarsonsäure abgespalten hatte.

Es blieb mir nun noch übrig, die entstandene, ölige Flüssigkeit zu untersuchen, zu welchem Zwecke ich dieselbe, um sie möglichst rein zu erhalten, überdestillirte. Der Siedepunkt lag bei 206°. Sie wurde hierbei etwas heller, nur noch schwach gelblich gefärbt, ausserdem besass sie einen schwachen, aromatischen Geruch.

Da ich nun schon arsenige Säure und Wasser als Spaltungsprodukte nachgewiesen hatte, so liess

sich schon aus der Formel einigermassen auf das dritte schliessen.

$$2C_6H_5CH_2AsO_3H_2 = As_2O_3 + H_2O + 2C_6H_5CH_2OH.$$

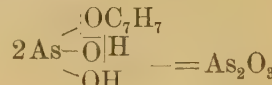
Man behält dieser Gleichung gemäss als Rest Benzylalkohol. Ob die Säure sich nun in dieser Weise gespalten hatte und demnach die in Frage stehende Flüssigkeit aus Benzylalkohol wirklich bestand, war meine Aufgabe zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke versuchte ich vorerst dieselbe zu oxydiren, um die eventuelle Bildung von Benzaldehyd herbeizuführen; ich bediente mich hierzu des Kaliumpermanganats, und hatte dieser Versuch thatsächlich den gewünschten Erfolg; nämlich es machte sich nach Zusatz von etwas Kaliumpermanganat und gelindem Erwärmen der charakteristische Geruch nach Bittermandelöl deutlich wahrnehmbar. Ich wieholte denselben Versuch mit grösseren Mengen und grösserem Erfolge. Es war mithin schon mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, dass die ölige Flüssigkeit aus Benzylalkohol bestand. Um dies noch deutlicher zu constatiren, versuchte ich einen Ester dieses Benzylalkohols darzustellen und zwar, der Charakteristik halber den Oxalsäureester, wozu ich den übrigen Theil der Flüssigkeit verwendete. Ich erwärmte, um die Bildung desselben herbeizuführen, die Flüssigkeit mit speciell zu diesem Zwecke dargestellter, wasserfreier Oxalsäure [1]). Das Produkt erhitzte ich mit absolutem Alkohol, bei dessen Erkalten der Oxalsäure Benzylester in Form von glänzenden Blättchen auskrystallisirte, welche getrocknet auch den richtigen Schmelzpunkt ergaben, nämlich 80,5°.

Es war nun kein Zweifel mehr, dass die frag-

1) Ladenburg Handwörterbuch II, 237. Cahours u. Demarcay Compt. rend. 83, 688.

liche Flüssigkeit aus Benzylalkohol bestand, was ja auch mit ihrem Siedepunkte, der bei 206° lag, übereinstimmte. Die Säure spaltet sich beim Erhitzen demnach so, wie man es von einer benzylarsenigen Säure erwarten darf:



$$2\,As(OC_7H_7)(O)(H)(OH) = As_2O_3 + H_2O + 2C_7H_7OH.$$

Dass sie diese Constitution jedoch nicht besitzen kann, geht aus ihrem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff hervor.

7) Versuche zur Darstellung von Benzylarsonhalogenverbindungen.

Bei diesen Versuchen nahm ich an, dass analog den Vorgängen bei der Methylarsonsäure ein Körper gebildet werden könnte von der Formel:

$$C_6H_5CH_2AsCl_4 \text{ resp. } C_6H_5CH_2AsJ_4,$$

also ein Tetrachlorid resp. -jodid, welche dann leicht in das entsprechende Dichlorid resp. -jodid

$$C_6H_5CH_2AsCl_2 \text{ resp. } C_6H_5CH_2AsJ_2$$

sich würden verwandeln lassen. Ich liess zu diesem Zwecke auf die reine Säure zuerst rauchende Salzsäure einwirken; nach wiederholtem Durchschütteln löste sich die Säure langsam, während die ganze Flüssigkeit sich trübte und den Geruch nach Benzylchlorid von sich gab. Ich schüttelte das Reactionsprodukt nun mit Aether aus, trennte denselben von der wässerigen Flüssigkeit und liess ihn verdunsten. Der Rückstand bestand aus einer farblosen Flüssigkeit, die den stechenden Geruch des Benzylchlorids besass, und beim Erwärmen sich vollständig verflüchtigte. Denselben Versuch machte ich mit rauchender Jodwasserstoffsäure; ich erhielt in diesem Falle als Verdunstungsrückstand ein dunkel gefärbtes

Oel, welches in eine Kältemischung gesetzt, erstarrte und den furchtbar zu Thränen reizenden Geruch des Benzyljodids zeigte.

Zuletzt wandte ich noch Phosphorpentachlorid an, indem ich es auf die Säure einwirken liess; gelangte aber dabei zu dem nämlichen Resultate, einer Bildung von Benzylchlorid.

Die Benzylarsonsäure war also ihrer leichten Zersetzbarkeit halber nicht befähigt, Chloride resp. Jodide zu bilden, da die in Anwendung kommenden Agentien eine Dissociation herbeiführten.

8) Versuch zur Darstellung eines Benzylarsonsäureesters speciell des Methylesters.

Um die Bildung dieses Esters herbeizuführen, schlug ich zuerst die gebräuchlichste Methode ein; nämlich Einleitung von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in Methylalkohol. Ich leitete so lange ein, wie überhaupt noch Salzsäuregas absorbirt wurde, brachte das Produkt mit Eis zusammen und schüttelte mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben blieb reines Benzylchlorid zurück, an seinem Geruche erkennbar.

Nach diesem missglückten Versuche schritt ich noch zu folgendem, indem ich das Silbersalz der Säure mit Methyljodid zusammen in eine Röhre einschloss und bis zu 100° im Wasserbade mehrere Stunden lang erhitzte. Nach dem Oeffnen der Röhre bestand der Inhalt aus einer gelblichen Flüssigkeit und einem gelblich weissen Niederschlage. Die Flüssigkeit schüttelte ich mit Aether aus, dessen Rückstand nach dem Verdunsten den charakteristischen Geruch nach Benzyljodid von sich gab. Der Bodensatz enthielt arsenige Säure neben Jodsilber.

In beiden Fällen war hier wiederum eine Zersetzung herbeigeführt worden, indem Benzylchlorid resp. -jodid zurückgebildet wurde und arsenige Säure abgespalten. Von weiteren Versuchen zur Darstellung anderer Ester nahm ich daher Abstand.

9) Benzylarsonbisulfid.

($C_6H_5CH_2AsS_2$.)

In derselben Weise wie Kreutz die Darstellung seines Methylarsonbisulfides angegeben hat, suchte ich auch ein Benzylarsonbisulfid herzustellen, indem ich zuerst ebenso in eine stark saure, heisse, wässerige Lösung der Säure eine lange Zeit hindurch Schwefelwasserstoff einleitete. Es bildete sich hierbei kein gelbes Oel, wie bei der Methylarsonsäure, sondern es schied sich eine zähe, gummiartige, gelbe, klebrige Masse ab, die offenbar aus dem gesuchten Sulfid bestand. Diese gelbe Masse versuchte ich nun in Schwefelkohlenstoff zu lösen; da dies nur unvollkommen gelang, nahm ich Alkohol-Schwefelkohlenstoff, worin sie sich beim Erhitzen ziemlich vollständig auflöste. Beim Erkalten und Verdunsten dieses Lösungsmittels krystallisirte das Sulfid in schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, die aber häufig noch von etwas klebriger Beschaffenheit waren und leicht zusammenbackten.

Auf diese Weise hatte ich jedoch erfahren, dass das Sulfid krystallinisch zu erhalten war und verfuhr nunmehr auf folgende Art. In eine warme, alkoholische Lösung der Säure leitete ich längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, verschloss darauf den Kolben gut und stellte ihn bei Seite. Nach Verlauf von einigen Tagen war das Sulfid aus dieser alkoholischen Lösung freiwillig auskrystallisirt in schönen,

seidenglänzenden, schwach gelblichen Blättchen und Schuppen.

Dieselben sind löslich in heissem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln sie beim Erkalten resp. Verdunsten wieder auskrystallisiren. Diese Krystalle trocknete ich über Schwefelsäure im Vacuum. Schmelzpunkt 85°.

Um nun die Formel festzustellen resp. zu erfahren, ob ich ein Disulfid oder ein Monosulfid oder auch vielleicht ein Oxysulfid erhalten hatte

($C_7H_7AsS_2$ oder C_7H_7AsS oder C_7H_7AsSO)

bestimmte ich den Schwefelgehalt nach Carius, indem ich die Substanz mit rauchender Salpetersäure einschloss und auf circa 250° erhitzte.

1) 0,4033 Substanz lieferten:
0,8080 $BaSO_4$ = 0,1109 S = 27,49% S.
2) 0,1700 Substanz lieferten:
0,3422 $BaSO_4$ = 0,0469 S = 27,58% S.

Berechnet für die Formeln:

$C_7H_7AsS_2$	C_7H_7AsS	C_7H_7AsSO
S = 27,82%	16,16%	14,95%.

Gefunden

I.	II.
S = 27,49%;	27,58%.

Durch diese übereinstimmenden Resultate war nunmehr zur Genüge nachgewiesen, dass das betreffende Sulfid die Formel $C_7H_7AsS_2$ besass, also als ein Benzylarsonbisulfid zu betrachten war.

Ein Benzylarsonmonosulfid resp. -sulfür habe ich nicht darzustellen vermocht, da dessen Darstellung, analog den Angaben von Bayer und Kreutz über das Methylarsonsulfür, die Existenz eines Benzylarsondijodides als Ausgangsmaterial voraussetzte, welche Verbindung jedoch, wie oben beschrieben, nicht zu erhalten war.

II. Einwirkung von Allyljodid auf arsenigsaures Natron.

1) Allylarsonsaures Calcium.

($C_3H_5AsO_3Ca$.)

13,8 gr metallisches Natrium (6 Moleküle) löste ich in 150 cc absolutem Alkohol, fügte 19,6 gr arsenige Säure (1 Mol.) hinzu und noch soviel Wasser, (circa 170 cc), dass eine klare Lösung entstand. Dann setzte ich 33,6 gr Allyljodid langsam zu. Dieses letztere löste sich auffallend schnell und ging sofort in Reaction, was ich an der eingetretenen Reactionswärme konstatiren konnte, welche die Flüssigkeit lange Zeit auf einer Temperatur von 65—70° konstant erhielt. Ich liess nun noch einige Zeit stehen und machte sodann einen Vorversuch im Kleinen auf etwa gebildete Allylarsonsäure, welche ich auch vermittelst ihres Calciumsalzes reichlich nachweisen konnte. Jetzt nahm ich die ganze Flüssigkeit, filtrirte, verdünnte stark mit Wasser und setzte Chlorcalciumlösung hinzu, welche nur noch einen geringen Niederschlag von arsenigsaurem Kalk hervorrief, ein Zeichen, dass beinahe alles Arsen in Reaction getreten war. Das Filtrat von diesem Niederschlage erhitzt, ergab eine sehr reichliche, weisse, krystallinische Abscheidung sowohl als Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit, als auch am Boden des Gefässes. Ich sammelte dieses ausgeschiedene Salz, wusch es gut aus und trocknete es über Schwefelsäure. Es bildet sehr kleine, weisse Blättchen, welche unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Zur Analyse verwendete ich einen Theil davon, den ich

vorher bei einer Temperatur von über 100° getrocknet hatte und zwar längere Zeit hindurch, da er hartnäckig Wasser zurückbehielt. Ich führte sie aus, indem ich das Salz in verdünnter Salzsäure löste, Ammonoxalat zusetzte und mit Ammoniak in der Hitze fällte. Die Resultate ergaben, dass dieses Salz aus reinem allylarsonsaurem Calcium bestand.

1) 0,4225 Substanz gaben:
0,1160 CaO = 0,0828 Ca = 19,59%.

2) 0,5590 Substanz gaben:
0,1540 CaO = 0,1100 Ca = 19,67%.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_3H_5AsO_3Ca$	I.	II.
Ca = 19,60%	19,59%;	19,67%.

2) Allylarsonsaures Silber.

($C_3H_5AsO_3Ag_2$.)

Einen Theil des Calciumsalzes löste ich in Salpetersäure, setzte eine Lösung von Silbernitrat hinzu und nun vorsichtig Ammoniak bis zur Neutralisation. Das Silbersalz fiel hierbei deutlich krystallinisch und rein weiss aus, färbte sich aber am Lichte rasch gelb und später dunkler; es ist deshalb sehr vorsichtig auszuwaschen. Ich versuchte dieses Silbersalz zu analysiren durch Glühen und Wägen des zurückbleibenden metallischen Silbers, machte jedoch die Erfahrung, dass bei der geringsten Erwärmung dieses Salzes im Tiegel plötzlich ein heftiges Aufblasen und Auseinanderstäuben desselben stattfindet, welches immer Verluste zur Folge hat. Desshalb bestimmte ich es als Chlorsilber, indem ich das Salz in etwas Salpetersäure löste und mit Salzsäure fällte.

Es ergaben sich hierbei ebenfalls sehr günstige Zahlen, nämlich folgende:

1) 0,3185 Substanz lieferten:
0,2395 AgCl = 0,1801 Ag = 56,54% Ag.
2) 0,3755 Substanz lieferten:
0,2835 AgCl = 0,2131 Ag = 56,77% Ag.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_3H_5AsO_3Ag_2$	I.	II.
Ag = 56,84%.	56,54%;	56,77%.

3) Allylarsonsäure.
($C_3H_5AsO_3H_2$.)

In folgendem versuchte ich die Allylarsonsäure selbst rein darzustellen, da diese jedoch in Wasser und Säuren ungemein leicht löslich ist, so gelang mir dieses nicht wie bei der Benzylarsonsäure durch Zersetzung des Calciumsalzes mit Salzsäure; ich musste daher einen anderen Weg einschlagen und bediente mich zu diesem Zwecke der Oxalsäure, um das Calcium auszufällen. Ich berechnete mir die nöthige Menge Oxalsäure: nahm demgemäss auf 5,00 gr Calciumsalz 3,088 gr wasserhaltige Oxalsäure und brachte beides mit etwas Wasser zusammen; darauf gab ich noch eine Kleinigkeit des Calciumsalzes hinzu, um sicher zu sein, dass alle Oxalsäure gebunden würde. Den schweren Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der sich hierbei bildete, liess ich absetzen, dann filtrirte ich nach einiger Zeit. In dem Filtrate musste jetzt die freie Säure enthalten sein, welches ich auch sofort nachwies, indem ich etwas Chlorcalcium und Ammoniak zu einem Theil zusetzte und erwärmte; es trat sofort die charakteristische Ausscheidung ein. Ein Niederschlag mit Chlorcalcium allein entstand ebenfalls nicht, ein Beweis, dass keine Oxalsäure mehr zugegen war. Von dem obigem Filtrate schüttelte ich nun eine Probe wiederholt mit Aether aus,

welcher beim Verdunsten jedoch so gut wie nichts hinterliess; es war also auf diesem Wege die Säure nicht zu gewinnen; hingegen hinterliess ein Tropfen des Filtrates auf einem Uhrglase verdunstet schöne Nadeln, die aus der Säure bestanden. Ein Versuch, das Filtrat auf dem Wasserbade zu verdampfen, erwies sich als unvortheilhaft, da die auf diese Weise erhaltene Säure sich nicht mehr klar löste, also schon eine theilweise Zersetzung erfahren hatte. Es blieb nur übrig, die Flüssigkeit langsam verdunsten zu lassen, und zwar nahm ich dies im Vacuum vor. Nach einigen Tagen war alles Wasser verdunstet und hatte ich die reine Säure in schönen Nadeln vor mir, welche ich über Chlorcalcium trocknete, da sie über Schwefelsäure sich gelblich färbten.

Der Schmelzpunkt lag bei 124°.

In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht löslich, aus welchen sie nur nach vollständigem Verdunsten wieder auskrystallisirt.

Die gut getrocknete Säure unterwarf ich nun der Verbrennung, deren Ergebnisse bewiesen, dass sie aus reiner Allylarsonsäure bestand.

Die Resultate waren folgende:

1) 0,2775 gr Substanz lieferten:

$0{,}2185\ CO_2 = 0{,}0596\ C = 21{,}48\%\ C.$

$0{,}1195\ H_2O = 0{,}0133\ H = 4{,}79\%\ H.$

2) 0,2625 gr Substanz lieferten:

$0{,}2050\ CO_2 = 0{,}0560\ C = 21{,}33\%\ C.$

$0{,}1040\ H_2O = 0{,}0115\ H = 4{,}38\%\ H.$

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_3H_5AsO_3H_2$	I.	II.
$C = 21{,}68\%$.	$21{,}48\%$;	$21{,}33\%$.
$H = 4{,}21\%$.	$4{,}79\%$;	$4{,}38\%$.

4) Zersetzungsprodukte der Allylarsonsäure.

Um zu erfahren, ob diese Säure sich beim Erhitzen ähnlich der Benzylarsonsäure spalten werde, nahm ich ein beliebiges Quantum und erhitzte dasselbe in einem kleinen Fractionskölbchen bis über den Schmelzpunkt, also über 124°. Es traten hierbei ungefähr dieselben Erscheinungen zu Tage; indem sich zuerst Wasser abspaltete, dann eine feste Ausscheidung sich bildete und schliesslich einige Tropfen einer stechend riechenden Flüssigkeit überdestillirten. Die Ausscheidung bestand vorzugsweise aus arseniger Säure; ich wies sie nach, indem ich sie in Natronlauge löste und darauf die diesbezüglichen Reactionen mit Schwefelwasserstoff und Silbernitrat machte. Die übergegangene Flüssigkeit, welche einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch besass, bestand jedoch anscheinend nicht aus Allylalkohol, vielmehr schien sich derselbe beim Abspalten sofort oxydirt zu haben und ich hatte hier Acrolëin vor mir. Meine Annahme wurde auch bestätigt durch die angestellten Reactionen mit Silbernitrat und Phenylhydrazin, welch' ersteres durch die Flüssigkeit bis zur Spiegelbildung reducirt wurde, während durch letzteres eine kleine Krystallausscheidung stattfand in Folge von Hydrazonbildung.

Die Allylarsonsäure hatte sich demnach ebenso gespalten wie die analoge Benzylarsonsäure, nämlich in Wasser, arsenige Säure und Allylalkohol:

$$2C_3H_5AsO_3H_2 = As_2O_3 + H_2O + 2C_3H_5OH,$$

welch' letzterer sich bei höherem Erhitzen jedenfalls auf Kosten der arsenigen Säure zu Acrolëin oxydirt hatte.

5) Allylarsonbisulfid.

$(C_3H_5AsS_2)$?

Bei dem Versuche, das Allylarsonbisulfid ebenso darzustellen wie die übrigen analogen Bisulfide, machte ich die Wahrnehmung, dass der grösste Theil der Allylverbindung hierbei zersetzt wurde. Es bildete sich zwar ein kleiner Theil Bisulfid, kenntlich an seiner öligen, zähflüssigen Beschaffenheit und seinem furchtbar widerwärtigen Geruche, zum grössten Theil jedoch schied sich Arsentrisulfid und Schwefel ab. Ich leitete also in die stark saure, erwärmte Lösung des allylarsonsauren Calciums Schwefelwasserstoff ein. Nach längerer Zeit fiel ein reichlicher gelber Niederschlag aus, welcher offenbar zum grössten Theile aus Arsensulfid bestand. Ich filtrirte ab, wusch aus und trocknete ihn. Alsdann behandelte ich denselben mit Schwefelkohlenstoff, erwärmte und filtrirte. Dieses Filtrat liess ich verdunsten und erhielt so eine geringe Menge des Sulfids, augenscheinlich stark mit Schwefel verunreinigt, von höchst widerwärtigem Geruche; es stellte eine trübe, gelblich braune, zähe, klebrige Masse dar.

Ich habe den Versuch öfters wiederholt und gelangte immer zu den nämlichen Resultaten, einem Gemisch von Sulfid, Schwefelarsen und Schwefel. Da namentlich der letztere nie vollständig von dem Sulfid getrennt werden konnte, war es auch nicht möglich, einigermassen stimmende Zahlen durch die Analyse zu erlangen, bei welchen der Schwefel stets einen zu hohen Prozentsatz hatte.

III. Einwirkung von Propyljodid (normal) auf arsenigsaures Natron.

1) Propylarsonsaures Calcium.
($C_3H_7AsO_3Ca$.)

Nachdem ein Versuch mit Iso-Propyljodid fehlgeschlagen war, bediente ich mich des Normal-Propyljodids, und zwar löste ich 24,00 gr (6 M.) Natriumhydroxyd in Wasser, fügte 20,00 gr arsenige Säure (1 M.) hinzu und verdünnte diese Lösung auf 200 cc mit Wasser, setzte dann soviel Alkohol zu, dass die Lösung klar blieb, etwa 180 cc, und trug nun in die so bereitete Lösung von arsenigsaurem Natron 34,00 gr N Propyljodid (2 M.) ein. Das Gemisch erwärmte ich auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange, bis alles Propyljodid in Lösung gegangen war, hierauf liess ich erkalten und stellte mehrere Tage bei Seite. Nach dieser Zeit hatten sich einige kleine Nadeln ausgeschieden, deren zu wenig waren, um sie zu untersuchen; wahrscheinlich bestanden sie aus arsensaurem Natron. Von diesen filtrirte ich ab, vermischte die klare Flüssigkeit mit viel Wasser, wobei sie sich zuerst trübte, dann aber wieder klar wurde, und versetzte mit Calciumchloridlösung im Ueberschuss. Hierbei schied sich arsenigsaures Calcium ab, von unzersetzter arseniger Säure herrührend, von diesem filtrirte ich ab und erhitzte nun bis zum Sieden. Mit steigender Temperatur trübte sich die Flüssigkeit mehr und mehr und es schied sich zuletzt ein weisser, krystallinischer Schaum ab, der sich beim Erkalten allmählich zu Boden senkte. Ich sammelte ihn, wusch ihn gut mit heissem Wasser aus und trocknete ihn über Schwefelsäure.

Dieses Produkt bestand jedenfalls aus propylarsonsaurem Calcium, was ich durch verschiedene Calciumbestimmungen nachwies. Ich führte dieselben aus mit dem bei 100° getrockneten Salze durch Auflösen desselben in verdünnter Salzsäure, Versetzen mit oxalsaurem Ammon und Fällen mit Ammoniak in der Hitze.

1) 0,2260 Substanz gaben:
0,0632 CaO = 0,0451 Ca = 19,95% Ca.
2) 0,6755 Substanz gaben:
0,1850 CaO = 0,1321 Ca = 19,55% Ca.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_3H_7AsO_3Ca$	I.	II.
Ca = 19,41%.	19,95%;	19,55%.

Diesen Analysen gemäss bestand die Verbindung aus propylarsonsaurem Calcium. Es bildet mikroskopisch kleine Blättchen, welche unlöslich in Wasser und Alkohol sind.

2) Propylarsonsaures Silber.

($C_3H_7AsO_3Ag_2$.)

Das Calciumsalz löste ich in verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Wasser, versetzte dieses mit einer Auflösung von Silbernitrat und fügte nun langsam Ammoniak hinzu bis zum geringen Ueberschuss. Hierbei fiel sofort das Silbersalz in Form von mikroskopisch kleinen Krystallen aus, welche sich am Lichte sehr bald gelb färbten. Ich filtrirte rasch ab, wusch aus und trocknete es an einem vor Licht geschützten Orte. Es ist ebenfalls unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Analysen, welche ich ausführte, durch Glühen des Salzes im Wasserstoffstrome, ergaben folgende Resultate:

1) 0,2470 Substanz gaben:
0,1400 Ag = 56,68% Ag.
2) 0,2135 Substanz gaben:
0,1200 Ag = 56,20% Ag.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_3H_7AsO_3Ag_2$	I.	II.
Ag = 56,54%.	56,68%;	56,20%.

3) Propylarsontetrojodid und Propylarsondijodid.

($C_3H_7AsJ_4$ und $C_3H_7AsJ_2$.)

Da die Methylarsonsäure diese Verbindungen einzugehen im Stande ist, so war es von der Propylarsonsäure ebenfalls zu erwarten.

Ich übergoss zu diesem Zwecke das propylarsonsaure Calcium mit rauchender Jodwasserstoffsäure, wobei es sich löste, während gleichzeitig ein rothbraunes Oel sich abschied, welches ich in Aether aufnahm, der es beim Verdunsten wieder hinterliess.

Da dieser Vorgang ganz analog verlief wie bei der Bildung der betreffenden Methylverbindung, so war ausser allem Zweifel, dass ich es mit der obigen Verbindung, dem Propylarsontetrojodid, zu thun hatte. Um auch die Bildung des Dijodides zu konstatiren, schüttelte ich dieses erhaltene rothbraune Oel mit schwefliger Säure. Die rothbraune Jodfärbung verschwand und ging in eine grünlich gelbe über. Durch Schütteln mit Aether trennte ich das gebildete Dijodid von der wässerigen Flüssigkeit, welche es nach dem Verdunsten als gelbes Oel hinterliess, aber trotz langem Stehen und Hineinsetzen in eine Kältemischung konnte ich es nicht dauernd krystallinisch erhalten. Es war somit die Existenz dieser Jodverbindungen erwiesen, welche zu analysiren ich nicht

für nöthig hielt, da sie der Darstellung gemäss nur die obige Zusammensetzung haben konnten, entsprechend den gleichnamigen Jodiden der Methyl- und Aethylarsonsäure.

4) Propylarsonbisulfid.
($C_3H_7AsS_2$.)

Zur Darstellung dieses Sulfids leitete ich in die stark saure, heisse Lösung des propylarsonsauren Calciums Schwefelwasserstoff. Unter diesen Bedingungen schied sich das Sulfid aus in Form klarer, gelblicher Oeltropfen. Ich nahm sie in Schwefelkohlenstoff auf, filtrirte und liess verdunsten; es blieb wiederum dies gelbliche Oel zurück, welches auch beim Erkalten schön klar blieb, jedoch sehr zähflüssig wurde. In festem Zustande ist es nicht zu erhalten, weder nach langem Stehen noch in der Kälte, und verhält es sich demnach in allen Stücken genau so wie die entsprechende Methylverbindung.

Das Propylarsonbisulfid besitzt einen höchst widrigen Geruch und ist in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln es sich ölig wieder ausscheidet.

Die Analysen des Sulfids führte ich aus nach Carius durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure, nachdem ich es zuvor bei 100° getrocknet hatte.

1) 0,3720 gr Substanz lieferten:
0,9710 $BaSO_4$ = 0,1333 S = 35,83% S.
2) 0,4250 Substanz lieferten:
1,1020 $BaSO_4$ = 0,1513 S = 35,60% S.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$C_3H_7AsS_2$	I.	II.
S = 35,16%.	35,83%;	35,60%.

Dass die gefundenen Zahlen etwas höher ausfielen als die von der Theorie geforderten, ist wohl darin zu suchen, dass das Sulfid stets eine Spur Schwefel beigemengt enthält, die nur sehr schwer daraus zu entfernen ist.

5) Propylarsonsulfür.

(C_3H_7AsS.)

Zu dessen Darstellung leitete ich in die wässerige Lösung des Dijodids Schwefelwasserstoff, wobei es sich ölig abschied. Durch Aufnahme in Schwefelkohlenstoff konnte ich es jedoch nicht krystallinisch erhalten, auch nicht, als ich Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung leitete. Es blieb nach dem Verdunsten immer wieder als Oel zurück, welches weder in der Kälte noch nach langem Stehen krystallisirte und daher nicht näher untersucht wurde.

IV. Einwirkung von Methylenjodid auf arsenigsaures Natron.

1) Jodmethylenarsonsaures Calcium und Silbersalz.

(CH_2JAsO_3Ca und $CH_2JAsO_3Ag_2$.)

19,6 gr arsenige Säure (1 Mol.) löste ich unter Zusatz von Wasser in 24,00 gr Natronhydrat (6 Mol.) und brachte das Ganze auf 300 cc unter Hinzufügung von so viel Wasser und Alkohol, dass eine klare Lösung erfolgte. Hierzu gab ich 26,8 gr Methylenjodid (1 Mol.) Die Lösung dieses Jodids war nur sehr schwierig herbeizuführen und musste ich zu dem Zwecke die ganze Mischung mehrere Stunden lang auf einer Asbestplatte am Rückflusskühler erhitzen.

Alsdann liess ich erkalten und stellte mehrere Tage bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit filtrirte ich, dunstete den Alkohol ab, verdünnte stark mit Wasser und setzte Chlorcalciumlösung zu, wobei ein ziemlich reichlicher Niederschlag von arsenigsaurem Calcium ausfiel.

Das Filtrat hiervon musste nun das Ergebniss führen, ob eine Bildung von Methylendiarsonsäure stattgefunden hatte oder nicht.

Ich erwärmte die Flüssigkeit und erhitzte dann stärker, wobei sie sich allmählich trübte und zuletzt ein reichlicher, deutlich krystallinischer Niederschlag ausfiel, der wieder theils als Schaum auf der Oberfläche schwamm, theils sich zu Boden senkte. Ich filtrirte ihn ab, wusch mit heissem Wasser aus und trocknete über Schwefelsäure.

Eine Methylenarsonsäure resp. Methylendiarsonsäure, in welcher an dem ungesättigten Methylen-Radikal $CH_2=$ zwei Arsenigsäurereste angelagert waren:

$$CH_2(AsO_3H_2)_2$$

schien also in der That zu existiren, deren Calciumsalz ich vor mir hatte. Die Analyse musste mir darüber Aufschluss geben, um mich genauer von meiner Annahme zu überzeugen.

Vorher versuchte ich aber noch die Säure vermittelst ihres Disulfides nachzuweisen, indem ich in die stark saure, wässerige Lösung des Calciumsalzes in der Hitze Schwefelwasserstoff einleitete. Ich erhielt hierbei eine ölige, zähe, trübe Masse, welche, wenn sie auch nicht rein war, doch immerhin die Gegenwart der Säure ausser Zweifel setzte. Gleichzeitig jedoch oder resp. vor der Ausfällung dieses Sulfids fiel noch eine kleine Menge Schwefelarsen aus, ein Beweis, dass dies Calciumsalz noch eine

Spur Arsen enthielt, wovon ich es trotz wiederholter Darstellungen niemals ganz habe befreien können.

Dessen ungeachtet aber analysirte ich jetzt das erhaltene Calciumsalz und erhielt folgende Zahlen:

1) 0,3840 Substanz gaben:

0,0835 CaO = 0,0596 Ca = 15,54%.

2) 2050 Substanz gaben:

0,0420 CaO = 0,0300 Ca = 14,63%.

(Die beiden Analysen rührten von verschiedenen Darstellungen her.)

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$CH_2(AsO_3Ca)_2$	I.	II.
Ca = 23,52%	15,54%;	14,63%.

Diese angenommene Formel konnte nun unmöglich der Verbindung zu Grunde liegen, und doch musste eine dementsprechende angenommen werden.

Ich bekam Licht in der Sache bei der Darstellung des Silbersalzes. Dieses fiel aus, als ich das Calciumsalz in Salpetersäure löste, Silbernitrat zusetzte und langsam mit Ammoniak neutralisirte. Da es zuerst etwas gelblich ausfiel, des geringen Arsengehaltes wegen, so gebrauchte ich später beim Zusatze des Ammoniaks mehr Vorsicht und sammelte mir den Niederschlag, welcher gerade bei genauer Neutralisation ausfiel; ich erhielt ihn auf diese Weise bedeutend weisser, da das arsenigsaure Silber erst bei den nächsten Tropfen Ammoniak niedergeschlagen wurde.

Das Silbersalz bildet ebenso wie das Calciumsalz deutliche Kryställchen, welche sich jedoch am Lichte sehr leicht zersetzen, so dass es sehr schwierig aufzubewahren ist.

Nachdem ich dieses Silbersalz getrocknet und eine gewogene Quantität durch Glühen analysiren wollte, machte ich die Wahrnehmung, dass hierbei kein metallisches Silber allein, sondern dieses mit

Jodsilber vermischt zurückblieb. Da dieses Jod unmöglich durch zu mangelhaftes Auswaschen des Calciumsalzes hineingekommen sein konnte, weil es eine sehr beträchtliche Menge war, so machte ich die Probe auf Jod nunmehr mit dem trockenen Calciumsalze, zuerst durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich sehr reichlich Joddämpfe entwickelten, sodann mit rauchender Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff, wodurch ich dieselbe Wahrnehmung machte, indem der letztere intensiv violett gefärbt wurde.

Hiermit war nachgewiesen, dass diese Methylenarsonverbindungen überhaupt jodhaltig waren, und zwar war in erster Linie anzunehmen, dass aus dem Methylenjodid nur ein Jodatom eliminirt worden war und sich nur ein Arsenigsäurerest angelagert hatte, der Säure also folgende Formel zukäme

$$CH_2JAsO_3H_2.$$

Und in der That scheint man dieser Methylenarsonverbindung obige Formel zusprechen zu müssen, da die Resultate der Analysen am meisten der obigen Formel nahekommen.

Betrachten wir die obigen Calciumbestimmungen, so gelangen wir zu ganz anderen Resultaten:

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
CH_2JAsO_3Ca	I.	II.
$Ca = 13{,}15\%$.	$15{,}54\%$;	$14{,}63\%$.

Eine Jodbestimmung des Calciumsalzes hatte folgendes Resultat (nach Carius ausgeführt):

0,3225 g Substanz gaben:

$$0{,}2260\ AgJ = 0{,}1221\ J = 37{,}86\%.$$

Berechnet für die Formel:

$$CH_2JAsO_3Ca = 41{,}77\%.$$

Die Silberbestimmungen, welche ich ausführte durch lange anhaltendes Glühen im Wasserstoff-

strome, um das Jodsilber zu reduciren, gaben folgende Zahlen:

1) 0,3965 g Substanz gaben:
0,1770 Ag = 44,64% Ag.

2) 0,2075 g Substanz gaben:
0,0950 Ag = 45,78% Ag.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:	
$CH_2JAsO_3Ag_2$	I.	II.
Ag = 45%,	44,64%;	45,78%.

Da die einzelnen Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen herrühren, so wird den Differenzen jedenfalls der Gehalt an arseniger Säure zu Grunde liegen, die ich, wie schon oben gesagt, nie ganz daraus habe entfernen können.

2) Jodmethylenarsondisulfid.
(CH_2JAsS_2.)

Das Jodmethylenarsondisulfid ist nicht rein zu erhalten, da es stets grosse Mengen Schwefelarsen und Schwefel einschliesst, welchem Umstande es auch zuzuschreiben ist, dass es, selbst vermittelst Schwefelkohlenstoff gereinigt, nicht zähflüssig bleibt, sondern in der Kälte langsam fest wird. Ich habe es wiederholt dargestellt, die einzelnen Produkte analysirt und sowohl Schwefel wie Jodbestimmungen angefertigt, aber immer mit sehr ungünstigen Resultaten, nämlich, wie vorauszusehen war, mit zu grossen Schwefel- und zu geringen Jodmengen. Dass das Sulfid in der That existirt, lässt sich allein aus der Beschaffenheit des Schwefelwasserstoff-Niederschlages ersehen, der ja in der Hitze eine zähe, klebrige Masse darstellt von dem widrigen Geruche, der diesen Sulfiden insgesammt eigen ist mit Ausnahme des krystallisirten Benzylarsondisulfids.

Eine andere auffallende Thatsache war die, dass ich, selbst bei Anwendung grösserer Mengen des Calciumsalzes stets nur eine sehr geringe Ausbeute des unreinen Sulfids erhielt. Demnach scheint auch hier bei der Einleitung von Schwefelwasserstoff in erster Linie eine Zersetzung vor sich zu gehen, wodurch die geringen Ausbeuten und die höchst unreinen Präparate erzielt werden.

Im übrigen aber kann man nun, nach dem oben Gesagten, mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass wir Methylenarsonverbindungen vor uns haben und zwar solche, in denen nur ein Halogenatom durch den Arsenigsäurerest ersetzt ist, während das andere noch darin gebunden ist.

Die hauptsächlichen Resultate der beschriebenen Versuche möchte ich zum Schlusse in Kürze wiederholen:

Bei der Einwirkung von Benzyljodid auf arsenigsaures Natron erhielt ich:

1) die Benzylarsonsäure,

($C_6H_5CH_2AsO_3H_2$.)

Schmelzpunkt 167°, aus welcher ich darstellte

2) die meisten ihrer Salze, von welchen das Calcium-, Baryum- und Silbersalz

($C_7H_7AsO_3Ca$; $C_7H_7AsO_3Ba$; $C_7H_7AsO_3Ag_2$)

analysirt wurden.

Durch Erhitzen der Benzylarsonsäure bis über ihren Schmelzpunkt erhielt ich die

3) Zersetzungsprodukte der Benzylarsonsäure; sie spaltete sich in arsenige Säure, Wasser und Benzylalkohol.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte, alkoholische Lösung der Säure stellte ich dar das

4) Benzylarsonbisulfid

$(C_6H_5CH_2AsS_2)$,

Schmelzpunkt 85°.

Versuche, Halogenverbindungen und Ester der Benzylarsonsäure darzustellen, verliefen resultatlos.

Durch Einwirkung von Allyljodid auf arsenigsaures Natron entstand:

5) die Allylarsonsäure

$(C_3H_5AsO_3H_2)$,

Schmelzpunkt 124°,

deren

6) Calcium und Silbersalz

$(C_3H_5AsO_3Ca;\ C_3H_5AsO_3Ag_2)$

ich analysirte.

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt erhielt ich auch hier die

7) Zersetzungsprodukte der Allylarsonsäure, welche aus arseniger Säure, Wasser und Acroleïn bestanden

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse, angesäuerte, wässerige Lösung der Allylarsonsäure gelangte ich zu dem

8) Allylarsonbisulfid

$(C_3H_5AsS_2)$,

welches nur in unreinem Zustande zu erhalten war.

Bei der Einwirkung von Propyljodid auf arsenigsaures Natron gelangte ich zu propylarsonsauren Salzen, speziell zu dem

9) propylarsonsauren Calcium und Silbersalz,

($C_3H_7AsO_3Ca$; $C_3H_7AsO_3Ag_2$),

welche ich analysirte.

Aus dem ersteren bildete sich durch Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure das

10) Propylarsontetrajodid,

($C_3H_7AsJ_4$).

und aus diesem durch Reduktion mit schwefliger Säure das

11) Propylarsondijodid

($C_3H_7AsJ_2$).

Durch Schwefelwasserstoff schied sich aus der sauren Lösung des Calciumsalzes das

12) Propylarsonbisulfid

($C_3H_7AsS_2$)

ab; aus der Lösung des Dijodides das

13) Propylarsonsulfür

(C_3H_7AsS).

Die Einwirkung von Methylenjodid auf arsenigsaures Natron bewirkte die Bildung von jodmethylenarsonsauren Salzen, von welchen ich genauer untersuchte das

14) jodmethylenarsonsaure Calcium und Silbersalz

(CH_2JAsO_3Ca; $CH_2JAsO_3Ag_2$).

Aus ersterem erhielt ich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das

15) Jodmethylenarsonbisulfid

(CH_2JAsS_2)

in unreinem Zustande.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. H. Klinger im Wintersemester 1889/90 begonnen und im Sommersemester 1891 vollendet im chemischen Institute der Universität Bonn.

Freudig benutze ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Geheimen Regierungs-Rath Professor Dr. Aug. Kekulé, Professor Dr. R. Anschütz und vor Allem Herrn Professor Dr. H. Klinger innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Leitung und Unterstützung meiner Studien.